

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 18 744 A 1

57 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
H 01 M 8/08

21 Aktenzeichen: 101 18 744.0  
22 Anmeldetag: 17. 4. 2001  
43 Offenlegungstag: 31. 10. 2002

DE 101 18 744 A 1

71 Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

72 Erfinder:  
Mund, Konrad, Dr., 91080 Uttenreuth, DE

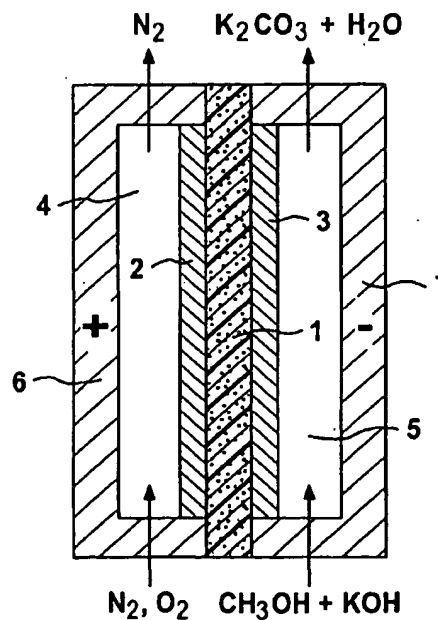
56 Entgegenhaltungen:  
DE 24 58 063 A1  
DE 20 47 688 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum Betreiben einer Mikrobrennstoffzelle und zugehörige Mikrobrennstoffzelle

57 Mikrobrennstoffzellen auf der Basis von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen sind bekannt. Gemäß der Erfindung wird der Anode der Brennstoffzelle ein Gemisch aus einem flüssigen Brennstoff und wässriger Alkalilauge als Verbrauchsmaterial zugeführt, während die Kathode mit Sauerstoff bzw. Luft versorgt wird. Bei der zugehörigen Mikrobrennstoffzelle ist eine poröse Membran (1) zwischen den Elektroden (2, 3) angeordnet, wobei die Porosität der Poren von den Oberflächeneigenschaften der Alkalilauge abhängt. Vorteilhafterweise sind Porengrößen mit einem Durchmesser  $< 1 \mu\text{m}$ . Für das Verbrauchsmaterial einschließlich des Abfalls ist eine austauschbare Kartusche (20) vorgesehen.



DE 101 18 744 A 1

## Beschreibung

[0001] Verfahren zum Betreiben einer Mikrobrennstoffzelle und zugehörige Mikrobrennstoffzelle

[0002] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betreiben einer Mikrobrennstoffzelle für die Stromversorgung portabler Geräte mit Umsetzung flüssiger Brennstoffe mittels einer geeigneten Membran und beidseitig angeordneter Anode und Kathode. Daneben bezieht sich die Erfindung auf eine zugehörige Mikrobrennstoffzelle.

[0003] Für die Energieversorgung tragbarer elektronischer Geräte werden Primär- und Sekundärzellen als Batterien eingesetzt. Dabei werden aufladbare Systeme wie Nickel-Metallhydrid- und Lithiumbatterien bevorzugt. Für die praktische Anwendung ist dabei wichtig, dass pro Volumen- oder Gewichtseinheit möglichst viel Energie speicherbar ist, und dass diese Energie bei Leistungsanforderung schnell zur Verfügung gestellt werden kann.

[0004] Speziell für Mobiltelefone sind die Anforderungen an die Energiespeicher besonders hoch. In diesem Fall wird eine Spannung von ca. 4 V und ein Energieinhalt von 2,5 Wh gefordert. Kurzfristig muss eine Leistung von 2 W abgegeben werden können.

[0005] Letztere Anforderungen werden von den oben angegebenen Batterien erfüllt. Die Anforderungen sowohl hinsichtlich Energieinhalt als auch Leistung steigen aber weiter. Bei Verbesserung von Lithiumbatterien ist ein Energieinhalt jedoch von mehr als 300 Wh/kg derzeit nicht zu erwarten. Bekanntermaßen könnte mit Mikrobrennstoffzellen das Problem des Energieinhalts und der Leistung gelöst werden.

[0006] Für Mikrobrennstoffzellen sind bisher zwei Wege vorgeschlagen worden. Beim ersten soll die erste Mikrobrennstoffzelle eine wasserstoffbetriebene PEM FC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) sein. Dabei soll der Wasserstoff als Hydrid in einer Patrone gespeichert werden. Für das System gewichtsbestimmend ist also der Hydridspeicher. Berechnungen ergeben, dass verglichen mit einer Lithium-Polymer-Batterie eine 50%ige Steigerung des Energieinhaltes möglich ist.

[0007] Der zweite Weg betrifft eine DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), d. h. eine Direktmethanol-Brennstoffzelle, auf der Basis der PEM-Brennstoffzelle, die also ebenfalls einen Membranelektrolyten aufweist. Dabei wird ein Methanol-Wasser-Gemisch der Anode zugeführt, während die Kathode gleichzeitig mit Luft versorgt wird.

[0008] Nachteilig bei letzterem Energiewandler sind seine geringe Spannung von weniger als 0,5 V und der dadurch bedingte kleine Wirkungsgrad. Bei Raumtemperatur erreicht man somit nur eine Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>. Höhere Stromdichten ergeben sich erst bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur von mehr als 60°. Nachteilig ist weiterhin bei derartigen DMFC, dass Methanol durch die Membran von der Anode zur Kathode diffundieren kann und ohne Stromausbeute an der Kathode oxidiert wird.

[0009] Die bekannten Methanol-Brennstoffzellen für die Mikrobrennstoffzelle genügen also den Anforderungen hinsichtlich der Leistung nicht.

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, für Verbesserungen zu sorgen, und durch geeignete Verfahren bzw. Ausbildung der Brennstoffzellen insbesondere die Leistungsausbeute zu verbessern.

[0011] Die Aufgabe ist erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Eine zugehörige Mikrobrennstoffzelle ist im Patentanspruch 4 angegeben. Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens und der zugehörigen Brennstoffzelle sind im Gegenstand der Unteransprüche.

[0012] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ausge-

hend von einer Methanol-Brennstoffzelle ein Verfahren angegeben, bei dem die Anode mit einem Gemisch von Brennstoff und einem alkalischen Elektrolyten betrieben wird. Für dieses Verfahren können als Brennstoff Methanol, Ethanol, Kaliumformiat, Ethylenglykol oder Hydrazin verwendet werden. Als basischer Elektrolyt ist insbesondere Kalilauge, aber auch Natriumlauge oder Lithiumlauge möglich. Derartige Hydroxide der Alkalimetalle haben eine geeignete elektrische Leitfähigkeit.

[0013] Brennstoffzellen mit alkalischen Elektrolyten sind vom Stand der Technik bekannt. In der Monographie "From Electrocatalysis to Fuel Cells (1972 ISBN 0-295-95178-8)" werden hierzu im Einzelnen verschiedene Platinkatalysatoren auf ihre Eignung bei der Anodenreaktion untersucht. Die Anwendung bei portablen Brennstoffzellen, insbesondere Mikrobrennstoffzellen, ist dort weder angesprochen noch dadurch nahegelegt.

[0014] Demgegenüber wird bei der Erfindung ein alkalischer Elektrolyt gemeinsam mit einem flüssigen Brennstoff der Brennstoffzelle als Verbrauchsmaterial zugeführt. Insbesondere entsteht dabei als Reaktionsprodukt in der Brennstoffzelle Wasser und darin gelöstes Alkalicarbonat, das aus der Brennstoffzelle abgeführt wird.

[0015] Eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Mikrobrennstoffzelle enthält eine poröse Membran zwischen den Elektroden, deren Poren mit Alkalilauge gefüllt sind. Die Größe der Poren wird dabei durch die Oberflächeneigenschaften der verwendeten Alkalilauge bestimmt. Vorteilhafterweise haben die Poren zur Aufnahme speziell von Kalilauge einen Durchmesser < 1 µm.

[0016] Bei einer erfindungsgemäßen Mikrobrennstoffzelle wird also einerseits das Verbrauchsmaterial aus Brennstoff und Elektrolyt bevorratet und andererseits Wasser und darin gelöstes Carbonat aufgenommen. Hierfür können geeignete Kartuschen vorhanden sein, die intern zwei separate Teilbereiche aufweisen, deren Volumina gegebenenfalls veränderbar sind. Derartige Kartuschen sind im Prinzip bekannt und können bei entsprechender Form in geeigneter Weise als Austauschteil bereitgestellt werden.

[0017] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Figurenbeschreibung eines Ausführungsbeispiels anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen

[0018] Fig. 1 das Prinzip einer mit Methanol und Kalilauge betriebenen Mikrobrennstoffzelle und

[0019] Fig. 2 eine Mikrobrennstoffzelle mit einer geeigneten Kartusche für Verbrauchsmaterial.

[0020] Anhand der Fig. 1 wird das Prinzip einer Mikrobrennstoffzelle mit einem alkalischen Elektrolyten und einer Membran dargestellt. Die Membran ist mit 1 bezeichnet, wobei sich an ihren beiden Seiten Elektroden 2 und 3 befinden, die die Anode einerseits und die Kathode andererseits definieren. An die Anode 2 schließt sich ein Anodenraum 4 an, in dem ein nicht im Einzelnen dargestellter Katalysator vorhanden ist. An die Kathode 3 schließt sich ein Kathodenraum 5 an, in dem ebenfalls ein nicht dargestellter Katalysator vorhanden ist.

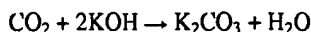
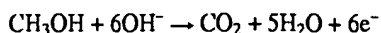
[0021] Eine einzelne Brennstoffzelleneinheit wird von zwei polaren Platten 6 und 7 abgeschlossen, über die der Strom weggeführt wird. Beispielsweise 10 Elektrodenheiten bilden die Mikrobrennstoffzelle.

[0022] Durch geeignete Herstellungstechnologien ist es möglich, eine einzelne Brennstoffzelleneinheit mit den Maßen von 35 × 30 mm und einer Dicke von 600 µm zu realisieren. Dies bedeutet, dass ein Stack von etwa zehn Zellen eine Gesamtdicke unter 10 mm aufweist.

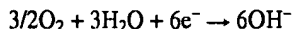
[0023] In einer einzelnen Brennstoffzelleneinheit erfolgen

folgende Reaktionen:

1. Anodenreaktion:



2. Kathodenreaktion:



3. Bruttoreaktion:



[0024] Wesentlich ist für die ausgeführten Reaktionen die Ausbildung der Membran. In vorliegendem Fall wird keine Ionenaustauschermembran wie bei der DMFC verwendet, bei der H<sup>+</sup>-Ionen den Stromtransport übernehmen. Vielmehr ist die Membran eine poröse Membran, deren Poren mit Alkalilauge gefüllt sind, verwendet. Die Porengröße hängt dabei im Einzelnen von den Eigenschaften des verwendeten Elektrolyten, insbesondere von der Oberflächenspannung, ab, wobei davon ausgegangen wird, dass sich in den Poren kein Überdruck ("bubble pressure") aufbaut. Geeignet haben sich Porengrößen < 1 µm erwiesen.

[0025] Als flüssiger Brennstoff kommen vorzugsweise Methanol, aber auch Ethanol, Natriumformiat, Ethylenglykol oder Hydrazin in Frage. Geeignete Alkalilaugen sind vorzugsweise KOH, NaOH oder LiOH. Eine geeignete Mischung bildet das Verbrauchsmaterial.

[0026] Ein wesentliches Merkmal des alkalischen Systems mit den Reaktionen gemäß Fig. 1 ist, dass für die Kathode Silber als Katalysator für die Sauerstoffreduktion eingesetzt wird. Silber hat dabei speziell für Methanol den Vorteil, dass das Methanol trotz des positiven Potentials an diesem Katalysator nicht umgesetzt wird. Dadurch kommt es nicht zu dem unerwünschten Brennstoffverlust durch chemischen Kurzschluss.

[0027] Die Kathode mit Silber als Katalysator kann derart strukturiert werden, dass sie ohne Überdruck für die angebotene Luft und den Umsatz von Sauerstoff arbeiten kann. Durch die Wahl der geringen Porengrößen in der Membran wird gewährleistet, dass Luft nicht durch die Membran zur Anode gelangen kann.

[0028] In der Fig. 2 ist die Anordnung der Mikrobrennstoffzelle in vereinfachter Form dargestellt. Dabei bedeuten 10 das Stack aus den einzelnen Brennstoffzelleneinheiten, beispielsweise 10 Brennstoffzelleneinheiten. Auf das Stack ist eine Kartusche 20 aufgesetzt, die einerseits das Verbrauchsmaterial enthält und andererseits das entstehende Wasser mit darin gelöstem Carbonat aufnehmen kann. Als geeignet ist eine Kartusche, die eine interne flexible Wand 21 aufweist und damit zwei in ihrem Volumen veränderliche Räume 22 und 23 hat. Während bei einer neuen Kartusche nahezu der gesamte Raum durch das Verbrauchsmaterial mit Brennstoff und Alkalilauge ausgefüllt ist, sinkt mit dem Betrieb der Brennstoffzelle der Brennstoffvorrat im Raum 22, wobei im anderen Raum 23 der Anteil des Wassers mit Carbonat ansteigt. Bei Erschöpfung des Energievorrates wird die gesamte Kartusche ausgetauscht.

[0029] Bei der beschriebenen Mikrobrennstoffzelle wird also für die spezifische Anwendung neben dem eigentlichen Brennstoff auch die Alkalilauge als Verbrauchsmaterial zur Verfügung gestellt. Dies ist für die Systeme mit Mikrobrennstoffzellen wirtschaftlich vertretbar. Durch die spe-

zielle Verwendung von Silber als Katalysator wird vorteilhafterweise kein Brennstoffumsatz an der Kathode erreicht. Somit steigt der Faraday-Wirkungsgrad im Vergleich zur konventionellen DMFC mit Ionenaustauschermembran. 5 Speziell die poröse Membran, welche die beiden Elektroden trennt, ist vorteilhaft, wobei die Kathode als Gasdiffusions-elektrode arbeitet, während die Anode den flüssigen Brennstoff verarbeitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Mikrobrennstoffzelle für die Stromversorgung portabler Geräte zur Umsetzung flüssiger Brennstoffe, mit einer geeigneten Membran und beidseitig angeordneter Anode und Kathode, wobei der Anode ein Gemisch aus einem flüssigen Brennstoff und wässriger Alkalilauge als Verbrauchsmaterial zugeführt wird, während die Kathode mit Sauerstoff bzw. Luft versorgt wird.

2. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Brennstoff Methanol, Ethanol, Kaliumformiat, Ethylenglykol oder Hydrazin gelöst in Alkalilauge angeboten wird.

3. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verbrauchsmaterial bevorratet, mit dem Anodenraum eine Verbindung für den Antransport zur Anode herstellt und das Reaktionsprodukt aus Wasser und gelöstem Alkalikarbonat abtransportiert.

4. Zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 bzw. Anspruch 3 geeignete Mikrobrennstoffzelle, mit beidseitig einer geeigneten Membran angeordneten Anode und Kathode und einem Elektrolyten, der einen Brennstoff als Verbundmaterial enthält, dadurch gekennzeichnet, dass eine poröse Membran (1) zwischen den Elektroden (2, 3) angeordnet ist, deren Poren mit Alkalilauge gefüllt sind.

5. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbrauchsmaterial ein Gemisch aus Methanol (CH<sub>3</sub>OH) und Kalilauge (KOH) ist.

6. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 4 und Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren einen Durchmesser < 1 µm haben.

7. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode (3) Silber als Katalysator für die Sauerstoffreduktion enthält.

8. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode (3) eine Gasdiffusions-elektrode ist.

9. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Behälter für das Verbrauchsmaterial eine austauschbare Kartusche (20) vorhanden ist.

10. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kartusche (20) zwei Teilbereiche (22, 23) aufweist.

11. Mikrobrennstoffzelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilbereiche (22, 23) durch eine flexible Wand (21) getrennt sind und veränderbare Volumina für Verbrauchsmaterial einerseits und das Reaktionsprodukte andererseits bilden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

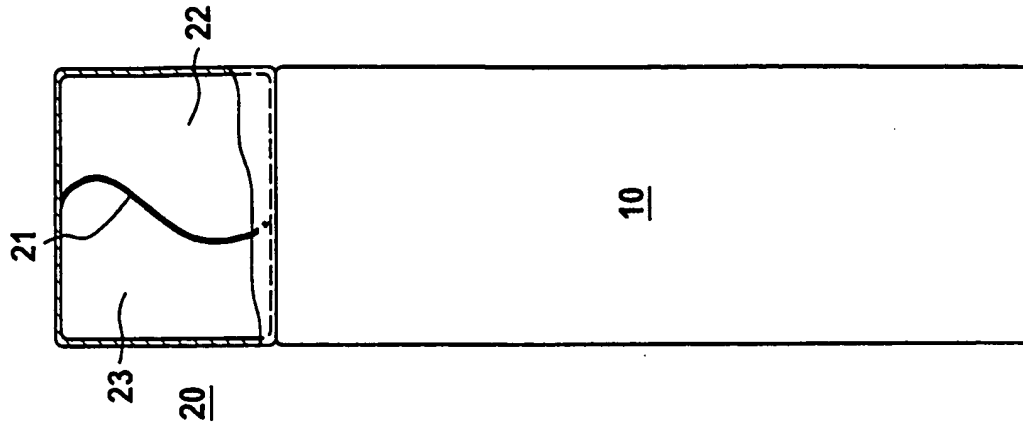


FIG 2

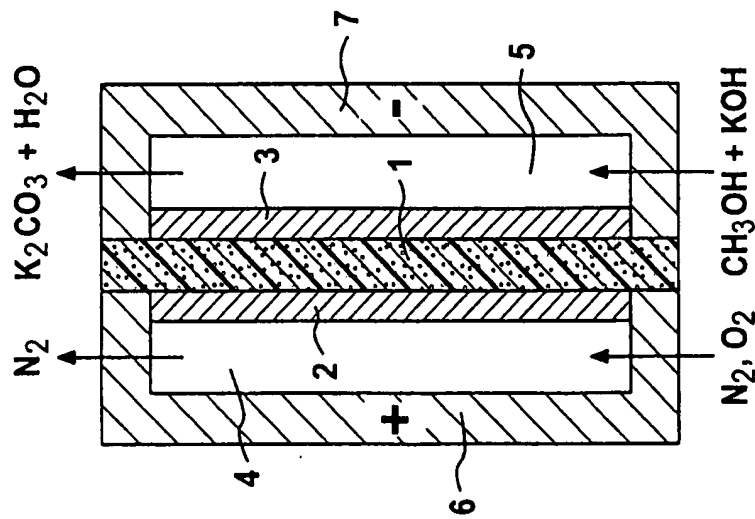


FIG 1